

**Supply of waste gases for urea synthesis - using a controlled ammonia to carbon dioxide ratio**

**Patent number:** DE2053358  
**Publication date:** 1972-05-04  
**Inventor:**  
**Applicant:**  
**Classification:**  
**- international:** C07C273/12; C07C273/00;  
**- european:** C07C273/12  
**Application number:** DE19702053358 19701030  
**Priority number(s):** DE19702053358 19701030

**Report a data error here**

**Abstract of DE2053358**

CO<sub>2</sub>-contg. waste gases, esp. gases from the synthesis of melamine from urea, are introduced into a urea-synthesis plant by a procedure comprising a high-pressure part for the reaction of CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> to give NH<sub>4</sub> carbamate and the partial conversion of this into urea, and a depressurising part with several stages of decreasing pressure for the recovery of unreacted NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> and their recycle in the form of an aqs. carbamate soln. to the high-pressure part, the CO<sub>2</sub>-contg. gas being absorbed in the carbamate soln. in a zone connected to the high-pressure part, where the NH<sub>3</sub> CO<sub>2</sub> wt. ratio is regulated at 0.78-1.25:1, the pressure is 15-60 atm. and the temp. is 120-165 degrees C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 127/04

C 01 b, 21/12

DEUTSCHES



PATENTAMT

20

Deutsche Kl.:

12 o, 17/03

12 i, 21/12

10

11

20

22

43

# Offenlegungsschrift 2053 358

Aktenzeichen: P 20 53 358.8

Anmeldetag: 30. Oktober 1970

Offenlegungstag: 4. Mai 1972

Ausstellungspriorität: —

51

Unionspriorität

52

Datum: —

53

Land: —

54

Aktenzeichen: —

55

Bezeichnung: Verfahren zur Einführung von Kohlendioxid oder Kohlendioxid und Ammoniak enthaltenden Gasen in eine Anlage für die Herstellung von Harnstoff

56

Zusatz zu: —

57

Ausscheidung aus: —

58

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

59

Als Erfinder benannt: Schuler, Dominik, Dr., 6800 Mannheim

2053 358

Unser Zeichen: O.Z. 27 124 Ki/W11

6700 Ludwigshafen, 27.10.1970

Verfahren zur Einführung von Kohlendioxid oder Kohlendioxid und Ammoniak enthaltenden Gasen in eine Anlage für die Herstellung von Harnstoff

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einführung von Kohlensäure oder insbesondere von Kohlensäure und Ammoniak enthaltenden Gasgemischen in die Harnstoffsynthese.

In der Technik fallen häufig Kohlensäure oder Kohlendioxid und Ammoniak enthaltende Gasgemische an, deren Verwertung technische Schwierigkeiten bereitet. Bei den letztgenannten Gasgemischen, die z. B. bei der Herstellung von Melamin aus Harnstoff anfallen, beschränkt man sich häufig darauf, lediglich die Ammoniakkomponente zu verwerten, indem man sie beispielsweise mit Salpeter- oder Schwefelsäure zu den entsprechenden Salzen umsetzt. Da bei der Melamin-Synthese Kohlendioxid mit Ammoniak gerade in dem Verhältnis anfallen, wie sie für die Harnstoffsynthese benötigt werden, liegt der Gedanke nahe, diese Abgase wieder der Harnstoffsynthese zuzuführen. Die am einfachsten erscheinende Methode, beide Gase auf den Druck der Harnstoffsynthese zu komprimieren, stößt in der Praxis auf erhebliche Schwierigkeiten.

Es hat daher nicht an Vorschlägen gefehlt, diese Gase auf anderem Wege in die Harnstoffsynthese zurückzuführen, die alle darauf hinauslaufen, diese Gase nicht dem eigentlichen Synthesereaktor, sondern über den dem Synthesereaktor angeschlossenen Carbamatkreislauf in die Harnstoff-Synthese-Anlage einzuführen. Neben Vorschlägen, bei denen auch hierbei zusätzlich Wasser in die Harnstoffsynthese eingebracht wird, sind auch Verfahren bekannt geworden, die ohne zusätzliche Einbringung von Wasser arbeiten. In der britischen Patentschrift 1 148 767 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem die Abgase einer bei  $360^{\circ}$  -  $450^{\circ}\text{C}$  und Drucken von 60 - 150 kg/cm<sup>2</sup> betriebenen Melamin-Anlage in eine Harnstoff-Anlage eingeführt werden, deren Reaktor bei Temperaturen von

2053358

180° - 200°C und Drucken von 180 - 220 kg/cm<sup>2</sup> betrieben wird. Dieses Verfahren besteht darin, daß man die Kohlendioxid und Ammoniak enthaltenden Abgase ohne weitere Behandlung in eine Absorptionszone einführt, die bei Temperaturen von 130° - 160°C und Drucken von 60 - 150 kg/cm<sup>2</sup> betrieben wird. In dieser Absorptionszone wird das Abgas in der in der Harnstoff-Anlage anfallenden Ammoniumcarbamatlösung absorbiert und die resultierende konzentriertere Lösung in den Harnstoff-Syntheseautoklaven eingeführt. Die fühlbare Wärme des Abgases und die Carbamat-Bildungswärme wird für die Zersetzung von Ammoniumcarbamat bzw. für die Erzeugung von Dampf ausgenutzt, während überschüssiges Ammoniak als flüssiges Ammoniak wiedergewonnen wird.

In der deutschen Offenlegungsschrift 1 468 207 ist ein ähnliches Verfahren zur Verwertung der bei der Melamin-Synthese anfallenden Abgase für die Harnstoff-Synthese beschrieben, das darin besteht, daß man die Abgase der Melamin-Synthese zusammen mit wasserhaltigen Ammoniakrestdämpfen, die auch Kohlendioxid enthalten, kondensiert und die erhaltenen Carbamatlösungen in den Harnstoff-Reaktor zurückführt.

Es wurde nun gefunden, daß man bei der Einführung von kohlen-säurehaltigen Abgasen, insbesondere von Abgasen wie sie bei der Synthese von Melamin aus Harnstoff anfallen, in eine Harnstoff-Synthese-Anlage, im wesentlichen bestehend aus einem für die Umsetzung von Kohlendioxid und Ammoniak zu Ammoniumcarbamat und der teilweisen Umwandlung des Ammoniumcarbamats zu Harnstoff dienenden Hochdruckteil und einem anschließenden, aus mehreren Stufen fallender Drucke bestehenden Entspannungsteil für die Rückgewinnung des nicht zu Harnstoff umgesetzten Ammoniaks und Kohlendioxids und deren Rückführung in Form einer wässerigen Carbamatlösung in den Hochdruckteil, wobei die kohlen-säurehaltigen Gase in einer dem Hochdruckteil vorgeschalteten Absorptionszone in der Carbamatlösung absorbiert werden, mit Vorteil arbeiten kann, wenn man in der Carbamatlösung in der Absorptionszone ein Gewichtsverhältnis von Ammoniak : Kohlendioxid von 0,78 : 1 bis 1,25 : 1 einstellt, und in der Absorptionszone Drucke von 15 bis 60 at und Temperaturen von 120 bis 165°C einhält.

Bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise gelingt es, in der Absorptionszone die größtmögliche Menge an kohlensäurehaltigen Abgasen zu absorbieren, oder in anderen Worten, mit der geringstmöglichen Menge an Wasser auszukommen. Das Verfahren basiert auf der Erkenntnis, daß eine vorgegebene Wassermenge dann die maximale Menge an Carbamat zu lösen vermag, wenn man ein Gewichtsverhältnis von Ammoniak : Kohlensäure von 0,78 : 1 bis 1,25 : 1 einstellt. In Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur und dem jeweiligen Druck in der Absorptionszone ergeben sich etwa die folgenden Verhältnisse:

|           |                   |           |
|-----------|-------------------|-----------|
| bei 21 at | und bei 120°C     | ca. 0,875 |
|           | " 135°C           | ca. 1,0   |
| bei 31 at | und bei 130°C     | ca. 0,833 |
|           | " 145°C           | ca. 1,0   |
| bei 41 at | und bei 145°C     | ca. 0,833 |
|           | " 150°C           | ca. 1,0   |
| bei 50 at | und bei 150-155°C | ca. 0,833 |
|           | " 160-165°C       | ca. 1,0.  |

Man treibt die Absorption der kohlensäurehaltigen Gase in der Carbamatlösung zweckmäßig so weit, daß ihr Erstarrungspunkt 5 bis 70°C unterhalb der jeweiligen Arbeitstemperatur in der Absorptionszone liegt. Mit Vorteil wählt man die Konzentration der Lösung so, daß ihr Erstarrungspunkt 10 bis 25°C unter der Arbeitstemperatur liegt, weil man dann Lösungen mit der größtmöglichen Konzentration erzielt und das Auftreten einer kristallisierten Phase mit ihren nachteiligen Folgen mit Sicherheit auszuschließen ist.

Wenn es aufgrund der Zusammensetzung des zu absorbierenden Abgases nicht möglich ist, in der Carbamatlösung in der Absorptionszone das geforderte Ammoniak-Kohlendioxid-Verhältnis einzustellen, so ist es ohne weiteres möglich, entsprechende Mengen Kohlensäure oder Ammoniak aus dem Harnstoffprozeß abzuzweigen.

Im allgemeinen sollte bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Absorption der kohlensäurehaltigen Abgase nicht mehr als 50 %

2053358

der insgesamt für die Harnstoff-Synthese erforderlichen Kohlen-  
säure in die Absorptionszone eingebracht werden. Dies hat seinen  
Grund darin, daß sonst durch die in den Harnstoff-Reaktor not-  
wenigerweise in geringeren Mengen zuzuführende Frisch-Kohlen-  
säure und wegen der geringeren Neutralisationswärme nicht mehr  
die Harnstoffsynthesetemperatur erreicht werden kann und somit  
dem Reaktor durch kostspielige Wärmeaustauscher zusätzlich Wärme  
von außen zugeführt werden müßte.

Das erfindungsgemäße Verfahren sei im folgenden anhand der  
schematischen Figur näher erläutert.

Mit 1 ist ein Harnstoffsynthesereaktor bezeichnet. Durch Leitung  
17 wird Kohlendioxid, durch Leitung 2 Ammoniak und durch Leitung  
3 rückgeführte, auf Synthesedruck komprimierte Ammoniumcarbam-  
atlösung eingeführt. Die Synthese wird bei Temperaturen von 160°  
bis 210°C und Drucken von 120 bis 300 Atmosphären durchgeführt.  
Das Reaktionsgemisch wird durch Leitung 4 aus dem Reaktor ab-  
gezogen, in dem Entspannungsventil 5 auf einen Druck von 10 bis  
30 Atmosphären entspannt und gelangt dann in den Zersetzer 6,  
in dem ein Teil des nicht zu Harnstoff umgesetzten Kohlendioxids  
und Ammoniaks aus der Lösung entfernt wird. Die neben Harnstoff  
immer noch Kohlendioxid und Ammoniak enthaltende Lösung wird im  
Zersetzer 7, der bei Drucken von z. B. 1 bis 4 at betrieben wird,  
von diesen Gasen befreit. Reine Harnstofflösung wird durch  
Leitung 8 abgezogen. Die in den einzelnen Zersetzerstufen 6 und  
7 angefallenen Gase werden durch Leitungen 9 und 10 in die  
Absorber 11 und 12 eingeführt, die bei den Drucken der jeweiligen  
Zersetzerstufen betrieben werden. In diesen Absorbern werden die  
Gase z. B. in Wasser oder rückgeführter Harnstoffmutterlauge, die  
durch Leitung 13 in den Absorber 12 eingeführt wird, zu einer  
wäßrigen Ammoniumcarbamatlösung absorbiert. Die den Absorber 11  
verlassende Carbamatlösung wird auf den Druck der dem Hochdruck-  
teil vorgeschalteten Absorberstufe 16 komprimiert und dann in  
diese eingeführt, um hier das durch Leitung 14 zugeführte kohlen-  
säurehaltige Abgas, z. B. einer Melamin-Anlage, zu absorbieren.  
Hiernach wird die Carbamatlösung auf den Synthesedruck komprimiert  
und durch Leitung 3 in den Reaktor eingeführt. Durch Leitung 15

2053358

kann überschüssiges Ammoniak der Leitung 2 zugeführt werden.

Sofern es erforderlich ist, in die Absorptionsstufe 16 zwecks Einstellung des erfindungsgemäßen Ammoniak-Kohlendioxid-Verhältnisses zusätzliches Ammoniak einzuführen, so ist es vorteilhaft, dieses gasförmig einzubringen. Hierbei wird die bei der Absorption entstehende Wärmemenge erhöht, die nutzbringend dazu verwendet werden kann, in diesem Absorber Dampf zu erzeugen, der seinerseits wiederum dazu verwendet werden kann, um in den Zersetzerstufen 6 und 7 die Reaktionsmischung zwecks Austreibung von Kohlendioxid und Ammoniak zu erhitzen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich nicht nur Kohlendioxid und Ammoniak enthaltende Gase mit Vorteil in eine Harnstoffsynthese einbringen, sondern es ist auch möglich, reine Kohlensäure mit diesem Verfahren in eine Harnstoffsyntheseanlage einzubringen. Hierbei ist es nicht erforderlich, die gesamte, für die Umsetzung erforderliche Kohlensäure auf den Synthesedruck zu komprimieren, sondern man kann einen Teil der Kohlensäure unter Einsparung von Kompressionsenergie auf den niedrigen Druck der Absorberstufe komprimieren. Die für die Kompression einer vergrößerten Carbamatlösungsmenge auf den Synthesedruck benötigte Energie liegt jedoch unterhalb der Energiemenge, die erforderlich ist, um die gesamte gasförmige Kohlensäure auf den Synthesedruck zu bringen.

#### Beispiel 1

In dem Carbamatkreislauf einer Harnstoff-Synthese-Anlage wird der Carbamat-Lösung Kristallisationsmutterlauge, die Harnstoff und Biuret enthält, zugesetzt. Die letzte Absorptionsstufe für die Rückgewinnung des nicht zu Harnstoff umgesetzten Ammoniaks und Kohlendioxids wird bei einem Druck von 16 at und einer Temperatur von 100°C betrieben. Stündlich verläßt diese Absorptionsstufe eine Carbamatlösung, die 9.500 kg Kohlendioxid, 10.250 kg Ammoniak, 1.800 kg Harnstoff und 8.100 kg Wasser enthält. Der Erstarrungspunkt dieser Carbamatlösung beträgt 85°C.

Diese Carbamatlösung wird in einen dem Hochdruckteil vorgeschalteten Absorber eingeführt, der bei  $125^{\circ}\text{C}$  und 26 at betrieben wird. In diesen Absorber wird stündlich ein Abgas aus 1.900 kg Kohlendioxid und 1.600 kg Ammoniak eingeleitet und in der Carbamatlösung absorbiert. Der Erstarrungspunkt der Lösung steigt auf  $98^{\circ}\text{C}$ , das Verhältnis Ammoniak : Kohlensäure in der den Absorber verlassenden Lösung beträgt 1,04 : 1.

### Beispiel 2

Eine Carbamatlösung, die im Carbamatkreislauf einer Harnstoff-Anlage den letzten Absorber (mit dem höchsten Druck) verlassen hat, steht unter einem Druck von 16,5 at, besitzt eine Temperatur von  $108^{\circ}\text{C}$  und weist einen Erstarrungspunkt von  $84^{\circ}\text{C}$  auf. Stündlich verläßt eine Lösung den Absorber, die 14.300 kg Kohlensäure, 14.900 kg Ammoniak und 9.450 kg Wasser enthält.

Diese Lösung wird in einen vor dem Reaktor zwischengeschalteten Absorber übergeführt, der bei 41 at und  $145^{\circ}\text{C}$  betrieben wird. In diesen Absorber werden stündlich gleichzeitig die folgenden Gase eingeleitet:

- 1) Ein Abgas mit 5.300 kg Kohlensäure und 250 kg Ammoniak;
- 2) 4.300 kg eines Gasgemisches, welches durch Zwischenentspannung des aus dem Reaktor austretenden Reaktionsgemisches auf einen Druck von 41 at erhalten worden ist, und das neben Wasserdampf 82 Vol.% Ammoniak und 13 Vol.% Kohlensäure enthält; und
- 3) 1.940 kg Kohlensäure.

In dem Absorber wird eine Carbamatlösung gebildet, deren Erstarrungspunkt bei  $120^{\circ}\text{C}$  liegt und die ein Verhältnis von Ammoniak : Kohlensäure von 0,845 : 1 aufweist.

In dem Absorber werden gleichzeitig stündlich mehr als 7 t Dampf mit einem Druck von über 2 atü erzeugt.



Beispiel 3

Bei einer Harnstoffanlage für 800 t Harnstoff hat die Carbamatlösung im Absorber des Carbamatkreislauflsystems mit dem höchsten Druck eine Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  und einen Erstarrungspunkt von  $80^{\circ}\text{C}$ . Sie steht unter einem Druck von 15,5 at. Stündlich wird aus dem Absorber eine Lösung abgeleitet, die 15.800 kg Ammoniak, 14.200 kg Kohlendioxid und 9.500 kg Wasser enthält.

Diese Carbamatlösung wird in einen Absorber überführt, welcher unter einem Druck von 46 at bei einer Temperatur von  $148^{\circ}\text{C}$  betrieben wird. Pro Stunde werden in diesem Absorber 14.050 kg Kohlensäure und 7.800 kg Ammoniak gasförmig eingeleitet und in der Carbamatlösung absorbiert. Der Erstarrungspunkt der Carbamatlösung steigt dadurch auf ca.  $128^{\circ}\text{C}$ . Pro Stunde werden im Absorber mehr als 16 t Dampf erzeugt.

Für das vorliegende Harnstoffverfahren sind ca. 45 % der Kohlensäure auf den Synthesedruck von 240 at komprimiert worden; die restlichen 55 % auf den Absorberdruck von 46 at.

Patentanspruch

Verfahren zur Einführung von kohlen säurehaltigen Abgasen, insbesondere von Abgasen, wie sie bei der Synthese von Melamin aus Harnstoff anfallen, in eine Harnstoff-Synthese-Anlage, im wesentlichen bestehend aus einem für die Umsetzung von Kohlendioxid und Ammoniak zu Ammoniumcarbamat und der teilweisen Umwandlung des Ammoniumcarbamats zu Harnstoff dienenden Hochdruckteil und einem anschließenden, aus mehreren Stufen fallenden Druckes bestehenden Entspannungsteil für die Rückgewinnung des nicht zu Harnstoff umgesetzten Ammoniaks und Kohlendioxids und deren Rückführung in Form einer wässrigen Carbamatlösung in den Hochdruckteil, wobei die kohlen säurehaltigen Gase in einer dem Hochdruckteil vorgeschalteten Absorptionszone in der Carbamatlösung absorbiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Carbamatlösung in der Absorptionszone ein Gewichtsverhältnis von Ammoniak : Kohlendioxid von 0,78 : 1 bis 1,25 : 1 einstellt, und in der Absorptionszone Drucke von 15 bis 60 at und Temperaturen von 120 bis 165°C einhält.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

W.

Zeichn.

